



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 41 03 881 C 1

51 Int. Cl.⁵:
C 08 L 27/00
C 08 K 3/22
C 09 K 15/02
// C 08 L 27/06, 27/08,
23/28

21 Aktenzeichen: P 41 03 881.9-43
22 Anmeldetag: 8. 2. 91
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 15. 10. 92

DE 41 03 881 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Bärlocher GmbH, 8000 München, DE

74 Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.;
Klitzsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:
Kürzinger, Alfred, Dr., 8047 Karlsfeld, DE; Beck,
Reinhard, Dr., 8000 München, DE; Razvan, Coriolan,
8047 Karlsfeld, DE; Rosenthal, Michael, Dr.; Pürzer,
Albert W., Dr., 8000 München, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS	30 19 632
DE-OS	38 43 581
US	39 12 671
JP	52-0 47 043

54 Verwendung von Verbindungen vom Hydrocalumit-Typ als Stabilisatoren für halogenhaltige, thermoplastische Harze

57 Verwendung von Verbindungen vom Hydrocalumit-Typ
der allgemeinen Formel
 $\text{AlCa}_x(\text{OH})_{2x+3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$
worin
 $x = 1-4$
 $m = 0-8$
als Stabilisatoren für halogenhaltige, thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

DE 41 03 881 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen vom Hydrocalumit-Typ als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze.

Halogenhaltige, thermoplastische Harze und daraus hergestellte Formteile, werden durch die Einwirkung von Hitze und Licht abgebaut bzw. zersetzt. Dieser Abbau- bzw. Zersetzungsprozeß äußert sich durch Verfärbung der Harzmasse, wobei auch eine Veränderung der Eigenschaften (z. B. mechanische Belastbarkeit) beobachtet werden kann.

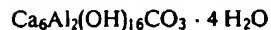
Diese negativen Erscheinungen versucht man durch die Einarbeitung von Stabilisatoren in das Polymer zu verhindern. Zu diesem Zweck werden bevorzugt anorganische und/oder organische Verbindungen von Metallen in Kombination mit anderen organischen Substanzen eingesetzt. Ein solcher herkömmlicher Stabilisator beruht bspw. auf der Verwendung von Zink- oder Cadmiumsalzen in Kombination mit Metallsalzen der Gruppe IIa des Periodensystems. Neben diesen Salzen werden auch organische und/oder anorganische Verbindungen des Bleis zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren eingesetzt.

Obwohl mit diesen Stabilisatoren befriedigende Ergebnisse hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber dem Einfluß von Licht und Hitze erzielt werden können, wird seit langem versucht die toxischen blei- und cadmiumhaltigen Verbindungen zu substituieren.

Physiologisch unbedenkliche Stabilisatoren auf der Basis von Kombinationen aus Calcium- und Zinkcarboxylaten sind in den meisten Anwendungsbereichen in ihrer Wirksamkeit unzureichend. Vor allem im Hinblick auf die Recyclierung von Thermoplasten, insbesondere PVC, ist eine höhere Thermostabilität unerlässlich. Um eine problemlose Regeneratverarbeitung zu gewährleisten, ist auch eine gute Farbkonzanz während der thermischen Belastung zu gewährleisten.

Als Costabilisatoren wurde eine große Anzahl von Verbindungen vorgeschlagen. So ist aus der FR-A 24 03 362 bekannt, Weich-PVC für Kabelisolierungen mit einer Mischung aus Calcium-Zinkfettsäuresalzen, Sorbit und einem β -Diketon zu stabilisieren. In der EP-A 02 92 672 wird die Verwendung von Estern der Thioglykolsäure als Costabilisator für Polymerisate des Vinylchlorids vorgeschlagen. Die EP-A 00 63 180 beschreibt die Verwendung von Hydrotalcit und β -Diketonen als Stabilisatoren für PVC-Formteile. Auch Alkalialumosilikate in Verbindung mit anderen Costabilisatoren wurden zur Stabilisierung von PVC vorgeschlagen (DE-A 31 13 442).

In der DE-OS 38 43 581 wird zu Vergleichszwecken ein Hydrotalcit der chemischen Zusammensetzung



zur Stabilisierung von PVC verwendet, wobei gezeigt wird, daß diese Hydrotalcit-Verbindung, die neben Hydroxidionen noch Carbonat als zusätzliches Anion enthält, nicht die erwünschte Stabilisatorwirkung erzielt. Die Verwendung von Hydrotalciten einer spezifischen Oberfläche nach BET von nicht mehr als $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ist ebenfalls aus der DE-OS 30 19 632 bekannt. Hydrotalcite weisen jedoch bei ihrer Verwendung als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere schwerwiegende Nachteile auf, indem bei der Verarbeitung Verfärbungen und Bläschenbildung in den Polymeren auftreten.

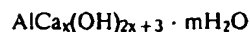
Aus der JP-A 52-0 47 043 geht hervor, daß Calciumsilikat oder Calciumaluminat neben dem Calciumsalz einer organischen Säure und einem Magnesiumdiketonkomplex als Hitzestabilisator in chlorhaltigen Harzen wirken. So hat sich gezeigt, daß eine PVC-Masse, die Calciumsilikat, Calciumstearat, Acetylaceton-Mg-Komplex und Wachs enthält, eine bessere Hitzestabilität besitzt als eine ähnliche PVC-Masse, die an Stelle des Acetylaceton-Mg-Komplexes Bis(acetylacetonato)calcium enthält.

In der US-PS 39 12 671 wird die Verwendung eines Minerals vom Calcium-Aluminat-Typ als flammhemmender Zusatz für thermoplastische Harze beschrieben, wobei pro 100 Gewichtsteile Harz 50 bis 300 Gewichtsteile des Minerals eingesetzt werden.

Alle bisher vorgeschlagenen Stabilisierungssysteme für halogenhaltige, thermoplastische Harzzusammensetzungen haben jedoch Nachteile. So erreichen die meisten der untoxischen Stabilisierungssysteme nicht die erforderliche Langzeitstabilität, andere bewirken eine nicht ausreichende Anfangsfarbe und Farbhaltung während der dynamischen oder statischen thermischen Belastung. Wieder andere, die nur in ganz speziellen Kombinationen eingesetzt werden, erfüllen zwar diese Anforderungen, spalten jedoch bei den für die Verarbeitung von z. B. PVC notwendigen Verarbeitungstemperaturen flüchtige Bestandteile ab, was zu einer Blasenbildung im Formteil führt. Ferner ist bekannt, daß manche der vorgeschlagenen Costabilisatoren nach der Formgebung wieder Wasser aufnehmen, was zu erheblichen Problemen bei der weiteren Verarbeitung führen kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen mittels Verbindungen zu erzielen, die die oben erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren nicht aufweisen, insbesondere als nichttoxisch eingestuft werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Verbindungen vom Hydrocalumit-Typ der allgemeinen Formel



worin

$x = 1-4$

$m = 0-8$

als Stabilisatoren für halogenhaltige, thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

Bevorzugte Verbindungen sind solche, bei denen in der allgemeinen Formel $x = 2$ oder 3.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen erzielen bei ihrer Verwendung sowohl die gewünschte Langzeitstabilität als auch eine ausreichende Farbhaltung während der thermischen Belastung.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen vom Hydrocalumit-Typ sind an sich bekannte Verbindungen. Beispielsweise beschreibt die EP-A 02 78 535 die Verwendung eines Hydrocalumits als Bestandteil einer zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen geeigneten Katalysatorzusammensetzung. Hierbei wird auch die Herstellung von Verbindungen des Hydrocalumit-Typs erwähnt.

Für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Verbindungen des Hydrocalumit-Typs können beispielsweise auch mittels einem Verfahren hergestellt werden, bei dem man Mischungen aus wasserlöslichen Calcium- und Aluminiumsalzen in zur Herstellung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen in wäßrigem Medium mit einer Natriumhydroxidlösung versetzt, bis ein pH-Wert von etwa 10 erreicht ist. Hierbei bildet sich eine Suspension, von der das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abgetrennt und gewonnen wird, beispielsweise durch Filtrieren, Waschen und Trocknen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird die Suspension vor ihrer Abtrennung mit einem bekannten Stabilisator-Coatungsmittel, beispielsweise Stearinsäure, versetzt. Dadurch wird die Dispergierbarkeit der als Stabilisatoren verwendeten Verbindungen in den halogenhaltigen thermoplastischen Harzen verbessert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen können mit anderen bekannten Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harzmassen kombiniert werden. Beispiele hierfür sind:

Polyole, wie mehrwertige Alkohole, insbesondere Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Polyvinylalkohol sowie deren Di- oder Oligomere oder auch Partialester davon;

Phosphite, wie Alkyl- oder Arylester der phosphorigen Säure, insbesondere Triphenylphosphit, Diphenyldecylphosphit, Tridecylphosphit oder Trisnonylphenylphosphit;

β -Diketone, z. B. Acetylaceton, Dibenzolymethan, Stearoylbenzoylmethan, Benzoylessigsäure, 2,2'-Methylenbiscyclohexan-1,3-dion, Palmitoyltetralon, Bis-(3,4-Methylenedioxybenzoyl)-methan, Bis-(2-Hydroxybenzoyl)-methan und/oder deren Metallsalze mit z. B. Ca, Zn oder Mg;

Isocyanurate, z. B. Trishydroxyethylisocyanurat;

Dihydropyridine, z. B. Dihydro-1,4-dimethyl-2,6-dicarbododecyloxy-3,5-pyridin;

Thioglycolsäureester, z. B. 2-Ethylhexylthioglycolat.

Zusammen mit den erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen können auch noch weitere Additive eingesetzt werden, z. B. Antioxidantien, UV-Absorber, wie z. B. Benzophenone, Benzotriazole oder sterisch gehinderte Amine (HALS), Pigmente, Füllstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen eignen sich zur Stabilisierung von sowohl weichmacherhaltigen als auch weichmacherfreien Polymeren. Als Weichmacher können üblicherweise eingesetzte Substanzen, wie z. B. Di-(2-Ethylhexyl)-phthalat verwendet werden.

Diese Additive und Stabilisatoren können einzeln oder als Abmischungen mehrerer Bestandteile zum Polymer gegeben werden. Diese Additiv- und Stabilisatormischung kann in Pulverform, als Granulat oder als Schmelzprodukt eingesetzt werden.

Thermoplastische halogenhaltige Harze sind insbesondere Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid, chloriertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen sowie Copolymere, zu deren Herstellung Vinylchlorid verwendet wurde, sowie Abmischungen von halogenhaltigen Polymeren mit anderen Polymerisaten.

Es können alle Typen von PVC gemäß der Erfindung stabilisiert werden; es spielt also keine Rolle, ob das Polymer in Suspension, Dispersion, Emulsion, Masse oder auf eine andere Weise hergestellt wurde. Das Homopolymer des Vinylchlorids kann auch chemisch verändert werden, z. B. durch Nachchlorierung.

Die zahlreichen Copolymeren des Vinylchlorids können ebenso durch die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gegen den Abbau durch Hitze und Licht geschützt werden. Diese sind insbesondere die Copolymeren, die durch Copolymerisation des Vinylchlorids mit anderen Monomeren hergestellt sind, die eine polymerisierbare Ethylenbindung aufweisen, wie z. B. Vinylacetat oder Vinylidenchlorid; Malein- oder Fumarsäure oder deren Ester; Olefine, wie Ethylen, Propylen, Hexylen; Acrylsäure oder Methacrylsäureester; Styrol, Vinylether, wie z. B. Vinylododecylether.

Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise für PVC alleine oder dessen Abmischungen mit anderen Polymeren.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen können mit Carboxylaten und/oder Phenolaten nichttoxischer Metalle, wie z. B. Calcium, Magnesium, Strontium oder Zink, kombiniert werden. Die gebräuchlichsten sind die Salze dieser Metalle mit Maleinsäure, Essigsäure, Hexansäure, Ethyl-2-hexansäure, Decansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure, Hydroxystearinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure. Die Phenolate dieser Metalle können mit Phenol oder substituierten Phenolen, wie z. B. Nonylphenol, hergestellt werden.

Im allgemeinen können diese Metallsalze in Mengen zwischen 0,05% und 10%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, eingesetzt werden.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

A) Herstellung einer Verbindung vom Hydrocalumit-Typ

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung (2,5 l), die 294 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (2 Mol) und 141,5 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1 Mol) enthält, wird auf 75°C erwärmt, anschließend wird mit einer 50%igen NaOH-Lösung ein pH-Wert von 10 eingestellt. Die gebildete Suspension wird 2 Stunden bei 85°C geführt, dann mit 2 g Stearinsäure versetzt und anschließend abfiltriert und gewaschen. Der Filterkuchen wird 5 Stunden bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

Als Reaktionsprodukt wird eine Verbindung der Formel $\text{AlCa}_2(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten, die im Pulverdiffraktogramm folgende Hauptreflexe aufweist:

	d-Wert	Intensität
5	7,85	sehr stark
	3,90	mittel
	3,79	mittel
10	2,87	stark
	2,31	mittel

B) Verwendung als Stabilisatoren

In den nachfolgenden Beispielen wird die Wärmestabilität und die Anfangsfarbe von PVC-Formkörpern, denen gemäß der Erfindung Verbindungen vom Hydrocalumit-Typ sowie, zu Vergleichszwecken, herkömmliche Blei-Stabilisatoren zugesetzt worden sind, bewertet.

Für die Bewertung der Wärmestabilität wird die PVC-Harzmasse auf einem Laborwalzwerk 5 Minuten bei 180°C homogenisiert und plastifiziert. Aus dem so hergestellten, etwa 1 mm dicken Fell werden quadratische Probelättchen von 15 mm Kantenlänge geschnitten. Die Probelättchen werden im Wärmeschränk bei 180°C getempert. Im Abstand von 10 Minuten wird je ein Blättchen entnommen und der Reihe nach auf einer Testkarte aufgeheftet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Probelättchen schwarz verfärbt sind.

Beispiel 2

25

Gewichtsteile

30

	A	B	C	D
PVC (K 68)	100	100	100	100
Kreide	4	4	4	4
TiO_2	4	4	4	4
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5	0,5
Tristridecylphosphit	0,3	0,3	0,3	0,3
Bisphenol A	0,2	0,2	0,2	0,2
Bleistearat	0,5	0,5	—	—
$3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	2,0	3,0	—	—
Zinkstearat	—	—	1,0	1,0
Calciumstearat	—	—	0,7	0,7
Dibenzoylmethan	—	—	0,1	0,1
$\text{AlCa}_2(\text{OH})_7 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	—	—	2,0	4,0

Die obigen Zusammensetzungen von A bis D wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

50

Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

55

Zusammen- setzung	Zeit (min)										
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150	200
A	1	1	1	2	3	4	6	6	7	—	—
B	1	1	1	1	1	2	3	4	6	6	7
C	1	1	2	2	2	3	5	6	7	—	—
D	1	1	1	1	1	2	3	3	6	6	7

- 1 = weiß
 2 = schwach gelb
 3 = gelb
 4 = grau
 5 = orange
 6 = braun
 7 = schwarz

Beispiel 3

Gewichtsteile

	E	F	D	H	I	
PVC (K 68)	100	100	100	100	100	
Schlagfestzusatz	10	10	10	10	10	10
Kreide	5	5	5	5	5	
TiO ₂	4	4	4	4	4	
Distearylphthalat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Bisphenol A	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Phenyldidecylphosphit	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	15
Zinkstearat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
Calciumlaurat	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
AlCa ₂ (OH) ₇ · 3 H ₂ O	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Trimethylolpropan	—	0,5	—	—	—	
Trishydroxyethylisocyanurat	—	—	0,5	—	—	20
Ethylaminocrotonat	—	—	—	0,3	—	
Stearoylbenzylmethan	—	—	—	—	0,1	

Die obigen Zusammensetzungen von E bis I wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

Zusammen- setzung	Zeit (min)										
	0	10	20	30	40	60	80	100	120	150	
E	1	1	1	2	3	3	5	5	6	—	35
F	1	1	1	1	2	2	3	4	5	6	
G	1	1	1	1	1	2	4	4	5	5	
H	1	1	1	1	1	6	—	—	—	—	
I	1	1	1	1	1	1	3	4	5	6	40

1 = weiß

2 = schwach gelb

3 = gelb

4 = orange

5 = braun

6 = schwarz

Beispiel 4

Gewichtsteile

	I	J	
PVC (K 70)	100	100	
Diisodeylphthalat	60	60	
Kreide	30	30	
Bleistearat	0,6	—	60
3 PbO · PbSO ₄	2,0	—	
AlCa ₂ (OH) ₇ · 3 H ₂ O	—	2,5	
Zinkstearat	—	0,3	
Calciumstearat	—	0,6	65

Die obigen Zusammensetzungen von I und J wurden nach der angegebenen Methode hergestellt und getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

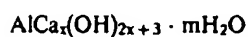
Tabelle III

Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

5	Zu- sammen- setzung	Zeit (min)										
		0	10	20	30	40	60	80	100	120	150	200
10	I	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	4
	J	1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	—
1 = weiß												
2 = gelb												
3 = braun												
15	4 = schwarz											

Patentansprüche

20 1. Verwendung von Verbindungen vom Hydrocalumit-Typ der allgemeinen Formel



worin

25 x = 1—4

m = 0—8

als Stabilisatoren für halogenhaltige, thermoplastische Harze, insbesondere PVC.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei in der allgemeinen Formel x = 2 oder 3.

30 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindungen in Mengen von etwa 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere von etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Harz, eingesetzt werden.

35

40

45

50

55

60

65